



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 204 234  
A2

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 86107077.9

(61) Int. Cl.<sup>4</sup>: C 08 G 63/68

(22) Anmeldetag: 24.05.86

C 08 G 63/20, C 10 L 1/32

(30) Priorität: 01.06.85 DE 3519678

(71) Anmelder: Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien  
Postfach 1100 Henkelstrasse 67  
D-4000 Düsseldorf-Holthausen(DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
10.12.86 Patentblatt 86/50

(72) Erfinder: Anzinger, Hermann, Dr.  
Jakob-Kneip-Strasse 146  
D-4000 Düsseldorf(DE)

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
DE FR GB SE

(72) Erfinder: von Rybinski, Wolfgang, Dr.  
Johannes-Hesse-Strasse 31  
D-4000 Düsseldorf(DE)

(54) Polyester mit Sulfonsäuregruppen und deren Verwendung.

(57) Beschrieben werden Polyamide aus Carbongäuredialkanolamiden und Sulfodicarbonsäuren. Bevorzugte Produkte bestehen aus den Dialkanolamiden langkettiger Carbonsäuren und Sulfobernsteinsäure. Die neuen Polyester eignen sich als Dispergiermittel, insbesondere für Kohlesuspensionen.

EP 0 204 234 A2

Henkelstraße 67  
4000 Düsseldorf, den 30.5.1985

Henkel KGaA  
ZRF-E/Patente  
Dr. Wi/Br

## P a t e n t a n m e l d u n g

D 7291 EP

"Polyester mit Sulfonsäuregruppen und deren Verwendung"

Die Erfindung betrifft Polyester auf Basis von Dialkanolamiden langkettiger Monocarbonsäuren als Dihydroxykomponente und von sulfonsäuregruppenhaltigen Dicarbon-  
5 säuren als Dicarbonsäurekomponente. Die Produkte eignen sich als Dispergiermittel und können beispielsweise in wässrigen Kohlesuspensionen eingesetzt werden.

In vielen Bereichen der Technik besteht ein Bedürfnis, Feststoffe zu Flüssigprodukten zu konfektionieren, um sie  
10 durch Rohrleitungen zu pumpen und beliebig genau dosieren zu können. Ein oft beschrittener Lösungsweg ist die Herstellung von Suspensionen des Feststoffs in Lösungsmitteln und insbesondere in Wasser. Dabei wird ganz allgemein angestrebt, dünnflüssige, lagerstabile  
15 Feststoffsuspensionen mit hohem Festkörpergehalt herstellen zu können. Dies gilt insbesondere bei wässrigen Kohlesuspensionen, die einer Verbrennung zugeführt werden, wodurch sich ein hoher Gehalt an flüssiger Phase, also Wasser verbietet. Da Kohle-Wasser-Suspensionen ohne weitere Zusätze im allgemeinen oberhalb von etwa 50 Gewichtsprozent Kohle nicht mehr fließfähig sind, werden zur Herstellung hochkonzentrierter fließfähiger Kohlesuspensionen Dispergiermittel eingesetzt.  
Das gebräuchlichste Dispergiermittel ist hierbei Ligninsulfonate (vergleiche hierzu M.J. Schick und J.L. Villa in J. Am. Oil Chem. Soc., Vol. 60 (7) 1349 (1983)).  
25 Auch beim Einsatz von Ligninsulfonaten treten bei Kohlegehalten über 60 Gewichtsprozent Viskositätsprob-

\*\*\*

leme in Abhängigkeit vom Kohletyp auf. Für schwer zu dispergierende Kohlearten sind daher Einsatzkonzentration an Ligninsulfonat von 1 Gewichtsprozent und mehr nötig. Es besteht daher ein Bedürfnis, Dispergatoren mit erhöhter Wirksamkeit zur Verfügung zu haben, insbesondere auch solche auf einer anderen chemischen Basis. Die neuen Dispergatoren sollen darüber hinaus auch mit den in Kohlesuspensionen üblichen Stabilisatoren wie Xanthan oder Guar verträglich sein.

Polyester mit Alkylseitenketten auf Basis von Dialkanolamiden langkettiger Carbonsäuren als Diolkomponente und von Dicarbonsäuren auf Basis Maleinsäure sind im Prinzip bereits bekannt. So beschreibt die nicht vorveröffentlichte deutsche Patentanmeldung 33 45 843.9 kammartige Polyester aus Fettsäurediethanolamiden mit 8 bis 24 C-Atomen und Alkylbernsteinsäuren mit 8 bis 22 C-Atomen im Alkylrest. Die kammartigen Polyester sind sehr hydrophobe Polymere, die sich in Öl lösen und als Stockpunkt niedriger oder Kristallisationsinhibitoren in Mineralöl geeignet sind.

Die Erfinder haben sich die Aufgabe gestellt, auf Basis von Dialkanolamiden langkettiger Carbonsäuren und von sulfogruppenhaltigen Dicarbonsäuren neue, wasserlösliche Polyester zu schaffen, die eine neue Rohstoffbasis für Dispergiermittel darstellen. Dabei sollten insbesondere

...

Dispergiermittel bereitgestellt werden, die im Vergleich zu Ligninsulfonaten in geringeren Mengen wirksam sind. Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist die Schaffung niedriger viskoser Kohlesuspensionen mit hohem Feststoffgehalt und geringem Dispergiermittelgehalt.

Gegenstand der Erfindung sind demzufolge Polyester mit Alkylseitenketten und Sulfonsäuregruppen, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus

10 - Carbonsäuredialkanolamiden mit 8 bis 24 C-Atomen und bis zu 3 Doppelbindungen im Carbonsäurerest als Dihydroxykomponenten und

- Sulfodicarbonsäure mit 4 bis 8 C-Atomen als Di-carbonsäuren

- und gewünschtenfalls weitere Modifizierungsmittel

15 aufgebaut sind.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen sulfonsäuregruppenhaltigen Polyester als Dispergatoren mit viskositätssenkender Wirkung in wässrigen Kohlesuspensionen.

20 Den erfindungsgemäßen Polyestern mit Alkylseitenketten und Sulfonsäuregruppen liegen als Dihydroxyverbindungen Carbonsäuredialkanolamide zugrunde. Bevorzugte Carbonsäuredialkanolamide sind die Amide aus monofunktionellen d.h. einbasisigen Carbonsäuren und Dialkanolaminen mit

25 nicht mehr als 4 und insbesondere nicht mehr als 3 C-Atomen pro Alkanolrest. Unter den Carbonsäuredialkoholamiden sind wiederum solche bevorzugt, die sich von linearen d.h. unverzweigten aliphatischen Carbonsäuren ableiten. So sind beispielsweise die Dialkanolamide von

30 Fettsäuren ein besonders bevorzugter Rohstoff für die erfindungsgemäßen Polyester. In jedem Fall soll der

...

Carbonsäurcanteil der Carbonsäuredialkanolamide zwischen 8 und 24 C-Atomen aufweisen. Bevorzugt sind Carbonsäuren mit 10 bis 18 C-Atomen.

Die als Rohstoffe bevorzugten Fettsäuredialkanolamide 5 können sich von beliebigen Fettsäuren mit 8 bis 24 C-Atomen ableiten. Fettsäuren sind die Verscifungsprodukte von natürlichen Triglyceriden, also von pflanzlichen, tierischen oder seetierischen Ölen. Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyester können 10 sowohl vorgereinigte d.h. destillierte oder fraktionierte Fettsäuren eingesetzt werden als auch Fettsäuregemische wie sie nach der Verseifung von Ölen vorliegen. Verwendet werden können Fettsäuren mit einem hohen Anteil an gesättigten wie auch solche mit teilweise oder überwiegend olefinisch ungesättigtem Charakter. Geeignete Dialkanolamide basieren daher auf den Fettsäuren Hexansäure, Octansäure, Decansäure, Dodecansäure, Tetradecansäure, Hexadecansäure, Octadecansäure, Eikosansäure, Dokosansäure, Tetrakosansäure und/oder auf den 15 korrespondierenden ein- oder bis zu dreifach olefinisch ungesättigten Verbindungen wie sie in der Natur vorkommen.

Eine weitere geeignete Rohstoffklasse sind Dialkanolamide von linearen oder verzweigten Monocarbonsäuren, 25 die durch katalytische Oligomerisierung von Olefinen, insbesondere Ethylen und nachfolgende Funktionalisierung oder durch Addition von CO an langkettige -Olefine gewonnen worden sind.

Die in den erfindungsgemäßen Produkten eingesetzten 30 Carbonsäuredialkanolamide leiten sich von Dialkanolaminen ab, die im Alkanolteil 2 bis 4 C-Atome pro Alkanolrest ausweisen. Demzufolge sind die Carbonsäure-diethanolamide und/oder die Carbonsäuredipropanolamide

...

bevorzugt.

Rohstoffe für die erfindungsgemäßen Polyester können gewonnen werden in den natürlich vorkommenden Öle wie beispielsweise Kokosöl, Palmkernöl, Palmöl, Baumwollöl, Leinöl, Erdnußöl, Sojaöl, Sonnenblumenöl, Rüböl oder Fischöl als solche oder als Methylester mit Dialkanolaminen umgesetzt werden. In manchen Fällen ist es auch bevorzugt, die genannten Öle zunächst einer katalytischen Härtung d.h. der Hydrierung der Doppelbindungen zu unterziehen. Unter den genannten Fettsäuredialkanolamiden sind solche Produkte bevorzugt, die sich von Fettsäuren mit 10 bis 18 C-Atomen ableiten.

Aufgrund ihrer Herstellung erhalten Carbonsäuredialkanolamide üblicherweise als Nebenprodukte eine geringe Menge an Dialkanolaminestern. Die Menge der Ester kann spektroskopisch oder durch Titration von basischem Stickstoff bestimmt werden. Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Polyester mit Alkylseitenketten und Sulfonsäuregruppen führen die Alkanolaminester zu Störungen des regelmäßigen Aufbaus. Es ist daher bevorzugt, Carbonsäuredialkanolamide einzusetzen, die einen Gehalt an titrierbarem Aminstickstoff d.h. an Esterprodukten von weniger als 5 mol-%, vorzugsweise von weniger als 3 mol-% und insbesondere von weniger als 1 mol-% aufweisen.

Die Dicarbonsäurekomponente der erfindungsgemäßen Polyester mit Alkylseitenketten enthält vorzugsweise eine Sulfonsäuregruppe. Derartige Dicarbonsäuren mit Sulfonsäuregruppen können entweder als solche eingesetzt werden, oder sie können durch polymer-analoge Reaktion d.h. durch Anlagerung

...

von Sulfit an olefinische Doppelbindungen hergestellt werden. Die Dicarbonsäurekomponente soll zwischen 4 und 8 C-Atomen aufweisen. Besonders geeignet ist die Sulfobernsteinsäure. Polyester mit Sulfobernsteinsäure-  
5 segmenten lassen sich durch Umsetzung von Polyestern auf Basis Maleinsäure mit Disulfit, so z.B. mit Natriumdisulfit ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ) herstellen. Weitere geeignete Sulfo-dicarbonsäuren lassen sich aus Fumarsäure, Itaconsäure oder auch aus Tetrahydropthalsäure gewinnen. Im letzt-  
10 genannten Fall entstehen Cyclohexansulfocarbonsäuren. Die Herstellung von Sulfodicarbonsäureestern aus ungesättigten Dicarbonsäureestern ist beschrieben in den US-Patentschriften 2.028.091, 2.166.141, 2.166.142, 2.166.143, 2.166.144 und 2.166.145. Die erfindungsgemäßen Polyester mit Alkylseitenketten können gewünschtenfalls 15 weitere Modifizierungsmittel enthalten.

Als Modifizierungsmittel kommen übliche in Polyester gängige Diole, Dicarbonsäuren oder Hydroxycarbonsäuren in Frage. Geeignete Diole sind Glykole wie Ethylen glykol, Propylene glykol oder langkettige Glykole wie sie durch Ringöffnung epoxidierter  $\alpha$ -Olefine herstellbar sind. Weiterhin können verzweigte Diole eingesetzt werden wie beispielsweise Neopentylglykol. Modifizierungsmittel sind weiterhin auch andere Dicarbonsäuren, so beispielsweise ungesättigte Dicarbonsäuren, die im Molekül vorhanden sind, wenn die Anlagerung von Sulfit nicht bis zum vollständigen Umsatz 20 durchgeführt wird. Weiterhin können auch gesättigte oder aromatische Dicarbonsäuren eingesetzt werden, so beispielsweise Phthalsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, 25 Sebacinsäure oder auch aromatische Dicarbonsäuren wie 30

...

die isomeren Phthalsäuren. Als Hydroxycarbonsäuren können eingesetzt werden Glykolsäure, Milchsäure, 3-Hydroxypropansäure, Hydroxybutansäure, Hydroxypentansäuren oder Hydroxyhexansäuren. Die genannten Dicarbonsäuren können 5 als solche oder auch als Anhydride zur Reaktion gebracht werden. Die Hydroxycarbonsäuren können als Ester oder auch als innere Ester d.h. als Lactone eingesetzt werden.

In jedem Fall ist die Menge an Modifizierungsmittel so zu wählen, daß 50 Gewichtsprozent, vorzugsweise 10 20 Gewichtsprozent und insbesondere 5 Gewichtsprozent nicht überstiegen werden.

Die erfindungsgemäßen Produkte weisen ein Zahlenmittel des Molekulargewichtes zwischen 500 und 15 000 aus. Bevorzugt sind Produkte zwischen 1000 und 8000. Wie 15 bei Polykondensaten üblich, hat der Fachmann es in der Hand, durch die Wahl der Stöchiometrie der Ausgangsverbindungen oder durch den Kondensationsgrad das Molekulargewicht zu beeinflussen. Wenn möglich es im vorliegenden Fall bevorzugt sein kann, die Carbonsäure-20 dialkanolamide und die ungesättigten Dicarbonsäuren (die anschließend polymeranalog zur Sulfinsäure umgesetzt werden können) in stöchiometrischen Mengen einzusetzen, so können doch die Molverhältnisse zwischen 2 : 1 und 1 : 2 variiert werden, wobei die Produkte 25 um so kürzerkettig werden, je mehr das Molverhältnis von der Äquivalenz abweicht. Bei einem Überschuß an Carbonsäuredialkanolamiden entstehen dabei Produkte mit OH-Endgruppen, bei einem Dicarbonsäureüberschuß Produkte mit Carbonsäureendgruppen.

...

0204234

Patentanmeldung D 7221 EP - 3 -

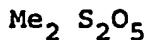
Henkel KGaA  
ZRL Patente

- Zur Herstellung der erfindungsgemüßen Polyester mit Alkylseitenketten werden die Carbonsäuredialkanolamide nach einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung zunächst mit ungesättigten Dicarbonsäuren oder ihren reaktiven Derivaten wie Anhydriden oder Estern umgesetzt. Dabei ist es bevorzugt, in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels zu arbeiten, welches mit Wasser ein Azeotrop bildet, durch das das Reaktionswasser entfernt wird. So kann die Veresterung in Gegenwart von Toluol oder vorzugsweise Xylool durchgeführt werden, dabei wird das Reaktionswasser mit dem Lösungsmittel abgetrennt. Zur Beschleunigung der Veresterungsreaktion können übliche Katalysatoren eingesetzt werden. Geeignete Katalysatoren sind Säuren, wie Toluolsulfonsäure, Oxide wie zum Beispiel Diantimontrioxid oder Zinnoxid, Acetate von Übergangsmetallen wie zum Beispiel Mangan- oder Zinkacetat oder Titansäureester. Besonders geeignete Verbindungen sind zinnorganische Verbindungen, insbesondere saure zinnorganische Verbindungen. Je nach dem gewählten Katalysator wird dabei die Veresterungsreaktion zwischen 60 ° und dem Siedepunkt des Germisches durchgeführt. Die so entstandenen ungesättigten Polyester werden dann in einer zweiten Reaktionsstufe wie nachfolgend beschrieben zu sulfonsäuregruppenhaltigen Polyestern umgesetzt.
- Nach einer weiteren Ausführungsform der Erfindung können die als erste Stufe vorliegenden ungesättigten Polyester auch lösungsmittelfrei hergestellt werden. Hierzu werden die Carbonsäuredialkanolamide und die ungesättigten Dicarbonsäuren oder deren reaktive Derivate, wie Anhydride oder Halbester auf Temperaturen zwischen 100 und 220 °, vorzugsweise zwischen 170 und 210 ° erhitzt und das Reaktionswasser wird im Inertgasstrom ausgetragen.

Die als erste Reaktionsstufe erhaltenen ungesättigten Polyester werden in einer zweiten Reaktionsstufe

BAD ORIGINAL

mit wässrigen Alkalimetalldisulfatlösungen bei erhöhter Temperatur, vorzugsweise bei Temperaturen oberhalb von 60 oder oberhalb von 80 ° umgesetzt. Geeignete Alkalimetalldisulfatlösungen sind die Natrium-, Kalium-,  
5 Lithium- oder Ammoniumsalze der Formel



in der Me eines der vorgenannten Metallkationen bezeichnet.

Zur Herstellung von Kohlesuspensionen wird Steinkohle, beispielsweise solche mit einem Aschegehalt von 10 % und einem Heizwert von 6500 bis 7000 kcal pro Kilogramm auf eine Teilchengröße kleiner 200 µm gemahlen und zu mehr als 50 Gewichtsprozent in einer 0,3 gewichtsprozentigen wässrigen Lösung der erfindungsgemäßen Polyester oder ihrer Salze, vorzugsweise Alkalimetallsalze suspen-  
15 diert. Gewünschtenfalls können den so hergestellten Kohlesuspensionen auch noch Stabilisatoren, wie insbesondere wasserlösliche Polymere zugesetzt werden. Geeignete Stabilisatoren sind Hydroxypropylstärke, Hydroxyethylcellulose, Celluloseether mit quartärem Stickstoff, Xanthan, Guar, Carboxymethylhydroxypropyl-  
20 guar und dergleichen. Die Stabilisatoren werden in Mengen von 0,01 bis 2 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,1 bis 1 Gewichtsprozent eingesetzt. Kohlesuspensionen, die die erfindungsgemäßen Polyester in Mengen von  
25 0,2 bis 1 Gewichtsprozent enthalten, weisen den Vorteil auf, daß sie auch bei einem Kohleanteil von über 50 und sogar über 60 % noch pumpbar und durch Rohrleitungenförderbar sind. Um diesen Effekt mit Ligninsulfonat zu erzielen, müssen weitaus höhere, im allge-  
30 meinen dreifache Mengen an Ligninsulfonat eingesetzt werden.

...

BeispieleBeispiel 1

705 g eines Fettsäuredieethanolamids (Kettenlängenverteilung: ca. 70 % C<sub>12</sub>, ca. 30 % C<sub>14</sub>) und 220 g Maleinsäurc anhydrid wurden in 600 ml Xylol gelöst und in einer Rührapparatur mit Wasserabscheider 5 zum Rückfluß erhitzt. Das gebildete Reaktionswasser wurde abgetrennt. Nach Beendigung der Wasserabspaltung wurde das Schleppmittel im Vakuum gezogen. Zum zurückbleibenden Kondensationsprodukt (Säurezahl um 20) wurde bei 90 °C unter 10 Röhren eine Lösung von 205 g Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in 1300 ml Wasser langsam zugetropft und schließlich 2 Stunden bei dieser Temperatur nachgerührt. Mit fortschreitender Reaktion wurde eine homogene Lösung gebildet. Das Reaktionsprodukt konnte als solches - 15 nach Verdünnen zur Herstellung von Kohlesuspensionen eingesetzt werden. Das mittlere Molekulargewicht M<sub>n</sub> betrug ungefähr 3500 (dampfdruckosmometrische Bestimmung).

Beispiel 2

20 Es wurde eine Kohlesuspension hergestellt aus einer Kohle mit Aschegehalt von 10 %, dem Heizwert 6500 bis 7000 kcal pro Kilogramm und einer mittleren Teilchengröße von kleiner 200 µm (Proveniens UdSSR). Dazu wurde eine Lösung des erfindungsgemäßen Polyesters nach Beispiel 1 25 hergestellt und in dieser Kohle durch Röhren suspendiert. Die hergestellte Suspension enthielt 0,3 Gewichtsprozent Polyester und 63 Gewichtsprozent Kohle. Sie wurde in einem Rotationsviskosimeter' (Firma Contraves) bei 25 °

...

0204234

Patentanmeldung D 7291 EP - 11 -

Henkel KGaA  
ZRF/E/Patente

in einem Schergeschwindigkeitsbereich bis  $200\text{ s}^{-1}$  auf ihr Fließverhalten hin untersucht. In dem für die Förderung in Rohrleitungen besonders wichtigen Bereich zwischen  $50$  und  $100\text{ s}^{-1}$  wurde beobachtet, daß die Viskosität von  $1000\text{ mPas}$  nicht überstiegen wurde. Ein Vergleichsversuch mit Ligninsulfonat zeigte, daß gegenüber dieser Substanz die Viskosität im gesamten Meßbereich um etwa  $10\%$  niedriger lag, obwohl nur  $30$  Gewichtsprozent erfundungsgemäße Polyester, bezogen auf Ligninsulfonat, eingesetzt worden sind.

Patentansprüche

1. Polyester mit Alkylseitenketten und Sulfonsäuregruppen, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus
  - Carbonsäuredialkanolamiden mit 8 bis 24 C-Atomen und bis zu 3 Doppelbindungen im Carbonsäurerest als Dihydroxykomponenten und
  - Sulfodicarbonsäure mit 4 bis 8 C-Atomen als Dicarbonsäuren
  - und gewünschtenfalls weitere Modifizierungsmittel aufgebaut sind.
2. Polyester nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Carbonsäurerest der Carbonsäuredialkanolamide unverzweigte Carbonsäuren, insbesondere Fettsäuren vorhanden sind.
- 15 3. Polyester nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Carbonsäurerest der Carbonsäuredialkanolamide Fettsäuren mit 10 bis 18 C-Atomen eingebaut sind.
- 20 4. Polyester nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Carbonsäuredialkanolamide Carbonsäuredipropanolamide und/oder Carbonsäurediethanolamide eingebaut sind.
- 25 5. Polyester nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Sulfodicarbonsäuren Sulfobernsteinsäuren und/oder Cyclohexansulfo-carbonsäure eingebaut sind.

...

6. Verfahren zur Herstellung von Polyestern mit Alkylseitenketten und Sulfonsäuregruppen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Carbonsäurediethanolamide mit ungesättigten Dicarbonsäuren oder deren Anhydriden zu Polyestern kondensiert und die Reaktionsprodukte in Gegenwart wässriger Alkalimetall-disulfatlösungen in die Sulfonsäureverbindungen überführt.
7. Verwendung der Polyester nach den Ansprüchen 1 bis 5 als Dispergiermittel.
- 10 8. Ausführungsform nach den Ansprüchen 1 und 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polyester in Mengen von 0,1 bis 1,5 Gewichtsprozent als Dispergiermittel in wässrigen Kohlesuspensionen einsetzt.